

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕРМАНИЯ В ЧИСТОМ ГАЛЛИИ

Н.Ф.Бейзель

Институт неорганической химии Сибирского отделения Российской Академии Наук
630090, Новосибирск, пр.Академика Лаврентьева, 3

Проведены исследования по разработке атомно-абсорбционной методики определения до $5 \cdot 10^{-5}$ % масс. германия в чистом галлии. Методика предусматривает растворение галлия в смеси кислот и атомно-абсорбционный анализ с электротермической атомизацией в графитовой печи в присутствии модификатора матрицы - 200 мкг нитрата палладия.

Цель настоящей работы - разработать атомно-абсорбционную (АА) методику определения германия в чистом галлии с пределом обнаружения не хуже 10^{-4} % масс.

Чувствительность пламенного атомно-абсорбционного анализа, даже с атомизацией в высокотемпературном пламени закись азота - ацетилен, часто бывает недостаточна для определения германия в конкретных образцах, что вынуждает аналитиков прибегать к использованию предварительного выделения и концентрирования германия или к применению электротермической атомизации (ЭТА) проб [1]. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия с ЭТА является в настоящее время одним из наиболее чувствительных методов определения микропримеси германия в различных объектах [2].

Работ по атомно-абсорбционному анализу высокочистого галлия, в том числе на содержание в нем германия, немного. В связи с сильным мешающим влиянием галлия на атомное поглощение многих определяемых примесей исследователи прибегают к разным способам его отделения, например: частичное растворение пробы в смеси HCl и HNO₃, экстракция, отгонка, ионный обмен и пр. Что касается анализа галлия на германий, интересные результаты описаны в работе [3]. Низкие пределы обнаружения германия (до $3 \cdot 10^{-8}$ % масс.) достигнуты благодаря использо-

Бейзель Нина Федоровна - научный сотрудник ИНХ СО РАН.
Область научных интересов - атомно-абсорбционный анализ разнообразных объектов, преимущественно высокочистых материалов.
Автор более 60 печатных работ.

ванию способа электрохимической газовой экстракции, включающего электрохимическое восстановление германия(IV) до моногермана, концентрирование последнего в кварцевой ловушке и последующее определе-

ние германия в газовой фазе ЭТА АА методом. Селективное выделение и введение германия в гидридной форме в вольфрамированную графитовую печь позволило полностью избавиться от вредных матричных влияний и увеличить размер навески галлия до 1 г. Однако данная методика отличается достаточной сложностью и длительностью и выполнена с использованием нестандартного оборудования собственной конструкции ее авторов.

Экспериментальная часть

В работе использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр Z-8000 фирмы Хитачи (Япония). В графитовую печь вводили по 20 мкл раствора и нагревали печь по 4-х стадийной температурной программе, включающей стадии сушки, разложения, атомизации и очистки. Аналитический сигнал - высота пика атомного поглощения или его площадь.

Головной стандартный раствор 1 мг/мл германия готовили растворением точной навески металлического германия в 2 М хлористоводородной кислоте в закрытом фторопластовом ста-

канчике при слабом нагревании, рабочие стандартные растворы готовили непосредственно перед измерениями последовательным разбавлением деионизованной водой.

Навески анализируемого галлия (50-100 мг) помещали во фторопластовые стаканчики с плотно закрывающимися крышками и растворяли в смеси азотной и хлористоводородной кислот при слабом нагревании в термостатированных условиях. После полного растворения объем доводили до 10 мл деионизованной водой.

В качестве модификатора матрицы использовали раствор нитрата палладия 10 мг/мл в 15 % азотной кислоте производства фирмы Merck (Германия).

Обсуждение результатов

Проверка влияния кислот показала, что атомное поглощение германия в присутствии даже незначительных количеств хлористоводородной кислоты в растворе существенно уменьшается (вплоть до полного исчезновения сигнала) из-за потерь германия на стадии разложения.

Во избежание потерь определяемых элементов на стадиях, предшествующих атомизации, и появления вследствие этого систематических погрешностей, а также для улучшения других метрологических характеристик анализа - воспроизводимости и предела обнаружения - широко используют модификаторы матрицы. В работе [4] показано, что германий относится к элементам, мешающее влияние основы для которых сказывается в наибольшей степени. Установлено, что максимальная величина сигнала достигается в присутствии кислот-окислителей (азотной, серной, хлорной) благодаря образованию на стадии разложения относительно термостойкого диоксида германия. Аналогичные результаты получены и авторами работ [2, 5]. Выполненные ими исследования по изучению процессов формирования слоя поглощающих атомов германия доказали сложность процессов атомизации, протекающих с участием газообразных молекул, и зависимость их как от кислотной среды растворов, так и от типа матрицы. Методом теневой спектральной киносъемки установлено, что из азотнокислых растворов германий испаряется в виде летучих субоксидов, которые восстанавливаются на графитовых стенках атомизатора и возвращаются в газовую фазу печи в виде свободных атомов. Наличие азотной кислоты при этом препятствует образованию летучего оксида GeO и связанных с этим потерям на стадии разложения.

Нежелательный эффект образования летуче-

го оксида германия, обуславливающий низкую чувствительность и плохую воспроизводимость определения германия методом ЭТА ААС, может быть снижен не только благодаря образованию GeO_2 в присутствии окислителя, но и, как было сказано выше, путем использования модификаторов матрицы, применением графитовых печей с пиропокрытием и платформ из пирографита [6, 7]. В качестве модификаторов для германия разными авторами предлагается использовать нитраты магния [6], никеля и железа [8, 9], кальция [10], палладия и смесей нитратов палладия и магния [7], неорганических кислот-окислителей [8], разнообразных смешанных модификаторов и пр. Для предотвращения именно влияний хлоридов предлагается использовать в качестве модификатора матрицы смесь нитратов кобальта и алюминия с добавлением ацетата аммония [11]. Потери германия на стадии пиролиза при использовании нитратов металлов предотвращаются благодаря образованию термически стабильных интерметаллических соединений, которые на стадии атомизации разлагаются до атомов.

Мы применили в качестве модификатора матрицы нитрат палладия, являющийся универсальным модификатором, успешно используемым при определении более 20 элементов методом ЭТА ААС [12]. Для выбора оптимальной его концентрации изучена зависимость атомного поглощения германия от количества введенного в графитовую печь палладия. Она приведена на рис. 1, из которого видно, что в присутствии 100-200 мкг палладия аналитический сигнал германия значительно увеличивается.

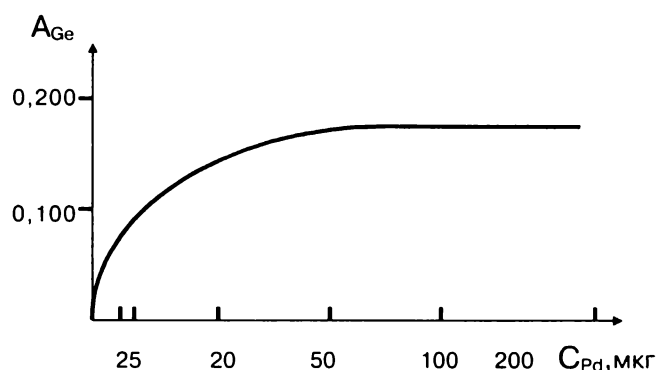


Рис. 1. Зависимость атомного поглощения германия от количества введенного нитрата палладия

Кроме того, наличие палладия позволяет увеличить температуру печи на стадии разложения до 1400-1600°C, что следует из кривой разложения, приведенной на рис. 2. Это дает возможность варьировать температурные условия в широких

пределах, в зависимости от состава анализируемого раствора, без риска потерь германия.

Важность этих результатов показали наши эксперименты по изучению выгорания галлия из печи на стадии разложения. Мы следили за сигналом поглощения на длине волны резонансной линии галлия 294,3 нм на стадиях разложения и атомизации при изменении температуры печи на стадии разложения (T_2) от 400 до 1500°C и постоянной температуре атомизации (T_3), равной 2800°C (содержание галлия в растворе 10 мг/мл). При $T_2 \geq 600^\circ\text{C}$ на второй стадии появился сложный формы сигнал, существенно увеличивающийся с ростом температуры печи на этой стадии, атомное поглощение галлия (A_{Ga}) на стадии атомизации до $T_2 = 1200^\circ\text{C}$ остается неизменным. Дальнейшее увеличение T_2 привело к постепенному уменьшению A_{Ga} , при $T_2 = 1400^\circ\text{C}$ сигнал на 3-й стадии резко упал, а при $T_2 = 1500^\circ\text{C}$ и продолжительности стадии разложения 50 сек полностью исчез. Это может говорить о практически полном выгорании матрицы - галлия из печи на стадии разложения, при этом потерь определяемого элемента - германия - не наблюдается.

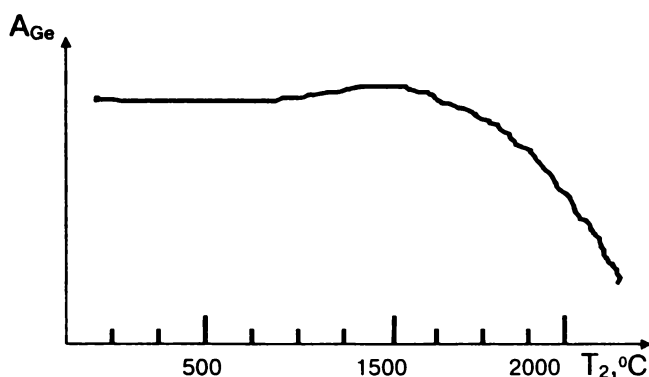


Рис.2. Кривая разложения для германия ($T_3 = 2800^\circ\text{C}$)

Рекомендуемые нами условия ЭТА ААС определения германия приведены в таблице. В этих условиях возможно определять в растворах до 0,004 мкг/мл германия (оценено по сигналу, в два раза превышающему сигнал контрольного опыта); оптимальный интервал определяемых концентраций 0,01-0,5 мкг/мл.

Условия ЭТА АА определения германия в галлии

Стадия сушки	80-120°C; 30 сек
Стадия разложения	1400°C; 50 сек
Стадия атомизации	2800°C; 10 сек
Стадия очистки	2900°C; 3 сек
Модификатор матрицы	Нитрат палладия, 200 мкг

Для проверки влияния галлия на аналитический сигнал германия анализировали образцы галлия с известным содержанием германия, а также с добавкой германия на стадии растворения. Показано, что до содержания галлия в растворе 5-10 мг/мл он не меняет аналитический сигнал германия, если в графитовую печь вводится 200 мкг нитрата палладия; при большем же содержании основы атомное поглощение германия уменьшается - так, при содержании галлия 25 мг/мл аналитический сигнал германия составляет около 1/3 от такового в чистых стандартных растворах. Оценку метрологических параметров методики выполняли способом "введено - найдено". Навески галлия 50-100 мг с содержанием германия не более $10^{-5}\%$ масс. растворяли, как указано выше (отсутствие потерь германия при этом подтверждено сравнением результатов анализа галлия с введенным на уровне $n \cdot 10^{-2}\%$ германием, полученных атомно-абсорбционным и прямым атомно-эмиссионным методами), добавляя известные количества германия. Конечный объем раствора доводили до 10 мл; в графитовую печь вводили по 20 мкл анализируемого раствора и 20 мкл раствора модификатора. Найденное значение концентрации совпало с введенным для доверительной вероятности 0,95; относительное стандартное отклонение для содержания германия в галлии на уровне $n \cdot 10^{-4}\%$ составило 0,17.

Таким образом, предлагаемая методика прямого ЭТА ААС анализа позволяет определять в галлии до $5 \cdot 10^{-5}\%$ масс. германия (при концентрации галлия в анализируемом растворе 8 мг/мл). При необходимости определения германия на более низком уровне возможно применение предварительного концентрирования германия путем отгонки больших навесок галлия - аналогично тому, как предлагается авторами химико-атомно-эмиссионной методики определения германия, ртути и золота в галлии [13]. Методика предусматривает концентрирование примесей частичным хлорированием матрицы газообразным хлором. Остаток после отгонки 2 г галлия составляет 20-60 мг, что позволяет снизить предел обнаружения германия на 1-1,5 порядка величины.

ЛИТЕРАТУРА

1. Castillo J.R., Lanaja J., Belarra M.A., Aznarez J.// Atomic spectroscopy. 1981. V.2, №.5. P.159-160.
2. Гильмутдинов А.Х., Захаров Ю.А., Иванов В.П., Волошин А.В.//Журнал аналитической химии. 1994. Т.49. С.157-164.

3. Сариева Л.С., Карпов Ю.А., Козлова И.В., Ширяева О.А. //Высокоочищенные вещества. 1987. № 2. С.195-201.
4. Ediger R.D. //Atomic Absorption Newsletter. 1975. V.14. P.127-130.
5. Zheng Y., Zlang D. // Anal. Chem. 1992. V.64. P.1659.
6. Carnrick G.R., Barnett W.B. //Atomic Spectroscopy. 1984. V.5. P.213-215.
7. Haug H.O., Chonghua J.H. // J. Anal. Atom. Spectrom. 1990. V.5. P.215-223.
8. Xuan W. // Spectrochim. Acta. 1990. V.45B. P.669.
9. Bettinelli M., Pastorelli N., Baroni U. //Atomic Spectroscopy. 1986. V.7. P.45-48.
10. Yonging J., Jinui Y., Benli H. //Anal. Chem. 1989. V.17. P.961.
11. Matsusaki K., Okada R.K., Oishi T., Sata T. //Anal. Sci. 1994. V.10. P.281-291.
12. Бейзель Н.Ф., Дааман Ф.И., Фукс-Поль Г.Р., Юделевич И.Г. // Журн. аналит. химии 1993. Т.48, вып.8. С.1254-1279.
13. Чанышева Т.А., Комиссарова Л.Н., Шелпакова И.Р. //Заводская лаборатория. 1999. В печати.

* * * * *

Предлагаем программный продукт для оперативного контроля качества результатов количественного химического анализа

Данный программный продукт дает возможность осуществлять оперативный контроль точности и воспроизводимости методами:

- добавок;
- разбавления;
- добавок совместно с методом разбавления;
- анализа стандартных образцов;
- использования другой (контрольной) методики КХА,

а также вести статистический контроль при помощи контрольных карт, методом построения диаграммы распространения частот по альтернативному и по количественному признакам.

Программа разработана в лаборатории спектрального анализа ОАО "Институт Гидроцветмет". Демонстрационная версия поставляется **БЕСПЛАТНО**.

Для ее получения необходимо направить заявку произвольной формы по адресу:

**630015, г.Новосибирск, ул.Промышленная, 18 – 18.
Зирке Александру Анатольевичу.**